








# GAS DIFFUSION ELECTRODE, SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, METHOD OF PRODUCING THEM, AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL USING THEM

**Patent number:** WO9829916  
**Publication date:** 1998-07-09  
**Inventor:** TOTSUKA KAZUhide (JP)  
**Applicant:** JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (JP); TOTSUKA KAZUhide (JP)  
**Classification:**  
- **International:** *H01M4/86; H01M8/10; H01M4/92; H01M4/86; H01M8/10; H01M4/90; (IPC1-7): H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02*  
- **European:** H01M4/86; H01M8/10B2  
**Application number:** WO1997JP04911 19971226  
**Priority number(s):** JP19960357974 19961227

**Also published as:**

 EP0949703 (A1)  
 US6592934 (B2)  
 US2002004159 (A1)

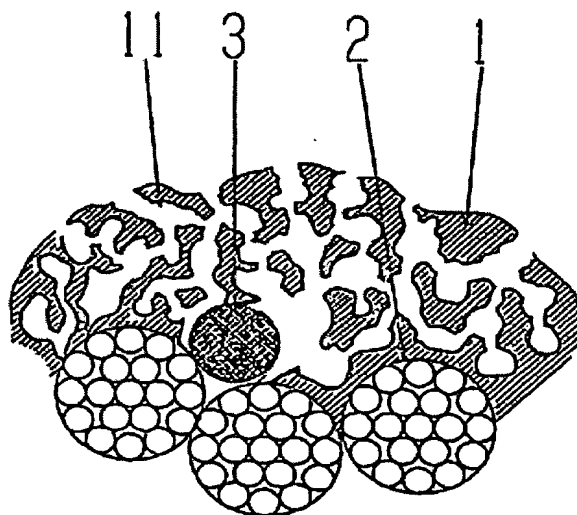
**Cited documents:**

 JP7176310  
 JP8088007  
 JP8148153  
 JP4012458

[Report a data error here](#)

**Abstract of WO9829916**

A gas diffusion electrode for a solid polymer electrolyte type fuel cell including a gas diffusion layer and a catalyst layer, wherein the catalyst layer includes a catalyst body and an ion exchange resin having pores. Therefore, a three-phase interface can be formed even inside the catalyst layer while satisfying sufficiently electron conductivity, reactive gas feed method and proton conductivity, and polarization characteristics and output density can be improved.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/86

H01M 4/88 H01M 8/02

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97181058.3

[43]公开日 2000年1月19日

[11]公开号 CN 1242111A

[22]申请日 1997.12.26 [21]申请号 97181058.3

[30]优先权

[32]1996.12.27 [33]JP [31]357974/1996

[86]国际申请 PCT/JP97/04911 1997.12.26

[87]国际公布 WO98/29916 日 1998.7.9

[85]进入国家阶段日期 1999.6.28

[71]申请人 日本电池株式会社

地址 日本京都

[72]发明人 户塚和秀

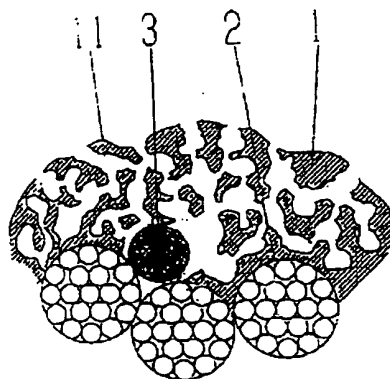
[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司  
代理人 丁业平 王达佐

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 6 页

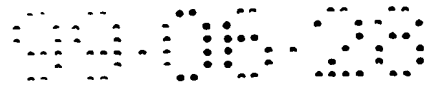
[54]发明名称 气体扩散电极、固体聚合物电解质膜、及其生产方法和固体聚合物电解质燃料电池

[57]摘要

本文公开了用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极,它含气体扩散电极和催化剂层,其特征在于所述催化剂层具备催化物质和具有孔隙的离子交换树脂。在这种安排中,在维持足够的电子传导性、供应反应气体能力和质子电导的同时,还能在所述催化剂层的里面提供三相边界,使得有可能提高其极化特性和功率密度。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1. 用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极，它包括气体扩散层和催化剂层，其特征在于所述催化剂层具备催化物质和有孔的离子交换树脂。

2. 按权利要求 1 所述用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极，其中所述离子交换树脂的孔隙直径为  $0.05-5.0\mu\text{m}$ ，以及其孔隙率不低于 40 %。

3. 按权利要求 1 或 2 所述用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极，其中所述离子交换树脂是全氟磺酸树脂，所述催化物质是颗粒状贵金属或其上负载有颗粒状贵金属的碳。

4. 一种生产按权利要求 1-3 中任一项所述用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极的方法，该方法包括用通过将离子交换树脂溶解于含醇溶剂中而获得的溶液，在至少含有催化物质的催化剂层前体上形成离子交换树脂涂膜，然后使离子交换树脂涂膜浸入含有除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂中，以便使离子交换树脂固化而变成多孔的。

5. 一种固体聚合物电解质膜-气体扩散电极组件，包括在固体聚合物电解质膜的至少一个侧面上安置有按权利要求 1-3 中任一项所述的气体扩散电极。

6. 一种固体聚合物电解质燃料电池，包含按权利要求 5 所述的固体聚合物电解质膜-气体扩散电极组件。

7. 一种固体聚合物电解质膜，含有作为构成成分和具有孔隙的离子交换树脂。



# 说明书

## 气体扩散电极、固体聚合物电解质膜、 及其生产方法和固体聚合物电解质燃料电池

5

### 技术领域

本发明涉及固体聚合物电解质燃料电池。

### 背景技术

10

固体聚合物电解质燃料电池具有一种设置在离子交换膜(固体聚合物电解质)的两表面上的气体扩散电极的结构。这是一种允许氧化剂如氧与燃料如氢进行电化学反应放出电能的设备。

15

气体扩散电极包含催化剂层和气体扩散层。催化剂层是通过用粘合剂或诸如此类将催化剂如颗粒状贵金属和/或在其上负载有颗粒状贵金属的碳粘结而制成的。作为所述粘合剂,通常使用的是氟化树脂如聚四氟乙烯(PTFE)。这种氟化树脂是水拒斥剂;它使催化剂层对水有适当的排斥性。作为气体扩散层,使用的是水拒斥性的炭纸或诸如此类的东西。

20

25

这种固体聚合物电解质燃料电池的特征极大地取决于气体扩散电极的结构,尤其是催化剂层的结构。换言之,电极反应是在三相的边界上进行的,该处有催化剂层的催化剂、电解质和氧或氢。然而,由于这种类型的燃料电池含有作为电解质的固体物质,所以使上述三相边界被限制在电解质与催化剂层的二维边界上,降低了气体扩散电极的活性。到现在为止人们一直在努力通过各种适于增加三相边界的方法来提高气体扩散电极的活性。

30

这些方法之一是增大固体聚合物电解质膜的表面,从而提高电解质膜与催化剂的接触面积。例如, JP-A-58-7423 (术语“JP-A”在本发



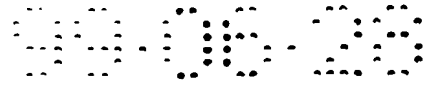
明中的含义是“未审查公告的日本专利申请”）提出了一种生产多孔性聚合物电解质膜的方法。但是，上面引证的专利申请没有提到当把这种方法用于燃料电池时的效果和所产生的特性。此外，JP-A-4-169069 提出了一种通过溅射或诸如此类的方法使固体聚合物电解质膜的表面变粗糙的方法。

另外一种方法是在催化剂层中掺入离子交换树脂，由此提高与催化剂的接触面积。例如，JP-B-62-61118（术语“JP-B”在本发明中的含义是“已审查公告的日本专利申请”）和 JP-B-62-61119 提出了一种包括由离子交换树脂溶液加到催化物质中所获得的混合物制备催化剂层的方法。JP-A-4-162365 使用一种用离子交换树脂溶液涂覆催化物质表面的方法。JP-B-2-48632 和 JP-A-6-333574 提出了一种包括将离子交换树脂溶液喷涂或施用于催化剂层上，然后干燥催化剂层以得到具有离子交换树脂的催化剂层的方法。另外，JP-A-7-183035 提出了一种使催化物质吸附离子交换树脂胶体的方法。

从另一方面说，影响固体聚合物电解质燃料电池特性的另外一个因素是固体聚合物电解质膜的电导。换句话说，为了提高固体聚合物电解质燃料电池的功率，降低固体聚合物电解质膜的电阻是重要的。为此，提出了包括提供厚度降低的固体聚合物电解质膜的方法或使引入到离子交换树脂中的磺酸基的量提高的方法。

尽管上述常规方法能提高催化剂层本身中的离子交换树脂膜的表面积，但是，这些方法不能使催化剂层中的孔隙或者催化剂层上的凹陷处被催化物质如其上负载有颗粒状贵金属催化剂的颗粒碳填满或填平。因此，通过这些方法来提高三相边界是特别困难的。

此外，还公开一种包覆催化物质如其上负载有颗粒状贵金属催化剂的颗粒碳，以形成其接触面积增大并且上述三相边界因此亦增加了的催化剂层的方法。在这种情况下，留下部分未被水拒斥剂和 PTFE 包覆的



催化物质以改进燃料电池的性能，或形成均匀的薄涂覆膜以提高其气体渗透性是必不可少的。若有一部分未被包覆，则由于催化物质的位置关系就会出现一部分被过度包覆或全然未覆盖，结果降低了气体的渗透性或使得没有可能获得所要求的活性。因此，生成的燃料电池显出退化的性能。而且，尽管可以使用包括形成均匀薄涂覆膜的方法，但形成这种均匀薄涂膜是极困难的，最终则会降低生产率。另外，如果涂覆膜的厚度减小，质子的迁移路径则显著缩短，结果损害了燃料电池的性能。

另外，若涂覆膜的厚度减小，质子的迁移路径显著缩短，结果损坏了燃料电池的性能。

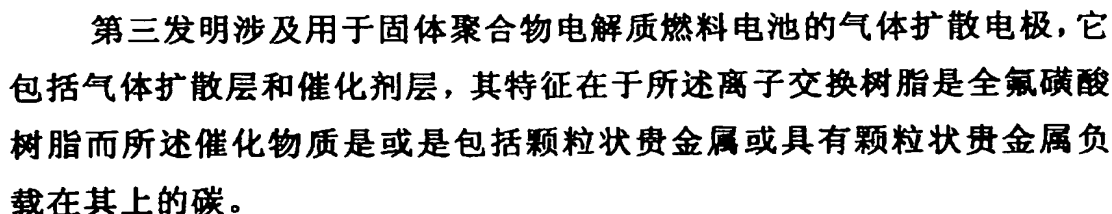
由此，通过努力，本发明获得了解决上述现有技术问题的方案。本发明的目的在于提供气体扩散电极和固体聚合物电解质（它们能在充分保证物质如氧、氢和所产生的遍及催化剂层的水以及催化物质的迁移路径的同时，来增加催化剂层中的三相边界，而不损坏固体聚合物电解质燃料电池中的离子导电性）以及包括气体扩散电极和固体聚合物电解质的高功率固体聚合物电解质燃料电池。本发明另一目的在于提供生产气体扩散电极的方法，其中所述电极能保证与催化物质的电学接触。

## 本发明内容的公开

本发明的上述目的由下列发明完成。

第一发明涉及用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极，它包括气体扩散层和催化剂层，其特征在于所述催化剂层具有催化物质和有孔隙的离子交换树脂。

第二发明涉及用于固体聚合物电解质燃料电池的气体扩散电极，它包括气体扩散层和催化剂层，其特征在于所述催化剂层具有其孔隙的直径为  $0.05-5.0 \mu m$  和孔隙率不低于 40% 的离子交换树脂。



根据第一、第二或第三发明的第四发明涉及一种在催化剂层前体上涂覆离子交换树脂，制成离子交换树脂涂膜的方法，所述涂膜是由将离子交换树脂溶解在含醇溶剂中所获得的溶液制成的，涂膜上所用有机溶剂含有除醇羟基外的其它极性基团，为的是使离子交换树脂固化而变成多孔性的物质。在本发明中，涂膜可呈膜状也可以包含掺入到离子交换树脂中的催化物质。简单地说，如果离子交换树脂能围绕着催化物质存在就足够了。

第五发明涉及固体聚合物电解质膜-气体扩散电极组件，该组件包  
括按本发明第一至第三发明中任一发明的用于固体聚合物电解质燃料  
15 电池的气体扩散电极，它装在所述固体聚合物电解质膜的至少一侧面  
上。

第六发明涉及一种固体聚合物电解质燃料电池，它包括按照第五发明

第七发明涉及一种固体聚合物电解质膜，它包含作为组分并具有孔隙的离子交换树脂。

25 第八发明涉及按照第七发明的固体聚合物电解质膜,其中所述固体  
聚合物电解质膜具有 0.02-1.0 $\mu\text{m}$  的孔径和不低于 10%的孔隙率。

第九发明涉及按照第七或第八发明的固体聚合物电解质膜,其中所述离子交换树脂是全氟磺酸树脂。



第十发明涉及按照第七、第八或第九发明的，用于生产固体聚合物电解质膜的方法，该方法包括将一种含溶解于含醇溶剂中的离子交换树脂浸于有机溶剂（该有机溶剂含有除醇羟基外的其它极性基团）中，以便使所述离子交换树脂固化和变成多孔的，形成具有孔隙的离子交换树脂膜。

第十一发明涉及一种固体聚合物电解质燃料电池，它含有按第七、第八或第九发明的固体聚合物电解质膜。

## 附图简述

图 1 是说明本发明具有孔隙的离子交换树脂表面状况的电子显微照片。

图 2 是说明本发明另一具有孔隙的离子交换树脂表面状况的电子显微照片。

图 3 是说明本发明又一具有孔隙的离子交换树脂表面状况的电子显微照片。

图 4 是本发明固体聚合物电解质-气体扩散电极组件的特定剖面图。

图 5 是本发明具有孔隙的离子交换树脂的特定剖面图。

图 6 是说明制备含催化剂层的气体扩散电极的方框图，所述催化剂层具有本发明的有孔隙的离子交换树脂。

图 7 是说明具有本发明的有孔隙的离子交换树脂的气体扩散电极中催化剂层表面状况的电子显微照片。

图 8 是说明本发明电池 A、B、C 和 D 和现有技术已知电池 E 的电流密度-电池电压特性的曲线图。

在图 4 和图 5 中，标号 1 代表具有孔隙的离子交换树脂，标号 2 代表负载于碳上的铂催化剂，标号 3 代表聚四氟乙烯（粘合剂），标号 4 代表气体扩散层，标号 5 代表催化剂层，标号 7 代表固体聚合物电解质膜，标号 8 代表空隙，标号 9 代表固体聚合物电解质膜-气体扩散电极组

件，标号 11 代表孔隙。

#### 本发明的最好实施方案

5 在下文将对本发明电极的生产方法进行说明。换言之，将一种含有溶解于含醇溶剂中的离子交换树脂的溶液浸在含除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂如乙酸丁酯中，以便其中溶于的离子交换树脂固化并变成多孔的物质。

10 可以使用 5wt% Nafion 溶液（由美国的 Aldrich 公司生产的）作为离子交换树脂溶液，Nafion 溶液是一种可从市场上买到的全氟磺酸树脂溶液。可将这种 Nafion 溶液经部分浓缩以得到各种浓度。将浓度经过如此调整过的 Nafion 溶液涂于玻璃板上，之后将玻璃板浸入乙酸丁酯中再使其静置。然后使玻璃板在室温下干燥而形成其上具有孔隙的离子交换树脂涂膜。Nafion 是 Du. Pont 公司注册的商标。

15

图 1 和 2 分别是说明由 9wt% Nafion 溶液和 13wt% Nafion 溶液如此制备的具有孔隙的离子交换树脂表面状况的图（电子显微照相）。

20 正如在两附图所见，这是一种具有三维网状结构的多孔的离子交换树脂，在所述结构中有连续的孔隙。

25 如此形成的孔隙的直径或多孔离子交换树脂的孔隙率随着离子交换树脂溶液的浓度而变化。换句话说，离子交换树脂溶液的浓度越高，如此形成的孔隙的孔径和多孔离子交换树脂的孔隙率越小。相反，离子交换树脂溶液的浓度越低，如此形成的孔隙的孔径和多孔离子交换树脂的孔隙率越大。

30 通过使用这种方法，可制备本发明的气体扩散电极。换言之，先制备由仅催化物质制成的粉末层或由粘合剂粘结颗粒状催化物质而获得的一种物质，即，催化剂层前体。再将这种催化剂层前体，例如用粘合



剂粘结颗粒状催化物质而获得的一种物质，浸入由离子交换树脂溶解在含醇溶剂中所获得的溶液中。或用另一种方法，把该溶液施于催化剂层前体的表面上。这样，在催化剂层前体上形成了涂层。再使所得催化剂前体浸入含有除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂如乙酸丁酯中，以便如此涂覆过的离子交换树脂固化而变成多孔的物质，形成具有催化剂层中催化物质敞开的孔的离子交换树脂。如果催化剂层前体是催化剂粉末层，那么使前述溶液渗入粉末层来形成涂膜。由这种离子交换树脂溶液制成的涂膜可以膜的形式存在或者以有催化物质掺入其中的离子交换树脂而存在。

可以使用在其分子中有酯基和  $C_{1-7}$  碳链的有机溶剂作为含有除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂，如甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸烯丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丁酸甲酯、异丁酸异丙酯、乙酸 2-乙氧基乙酯和乙酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯，这些溶剂可单一或以混合物形式使用；在其分子中具有醚基和  $C_{3-5}$  碳链的有机溶剂如二丙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、三丙二醇单甲基醚和四氢呋喃，它们可单一或以混合物形式使用；在其分子中具有酮基和  $C_{4-8}$  碳链的有机溶剂，如甲基丁基酮、甲基异丁基酮、甲基己基酮和二丙基酮，它们可单一或以混合物形式使用；在其分子中具有胺基和  $C_{1-5}$  碳链的有机溶剂，如异丙胺、异丁胺、叔丁胺、异戊胺和二乙胺，它们可单独使用或以混合物形式使用；或在其分子中具有羟基和  $C_{1-6}$  碳链的有机溶剂，如丙酸、戊酸、己酸和庚酸，它们可单独使用或以混合物形式使用。

参照可从市场上买到的 Nafion 溶液已对全氟磺酸树脂溶液做了说明。然而，本发明并不限于这种 Nafion 溶液。任何一种全氟磺酸都可以使用。

在下文将要说明生产气体扩散电极的第二种方法。

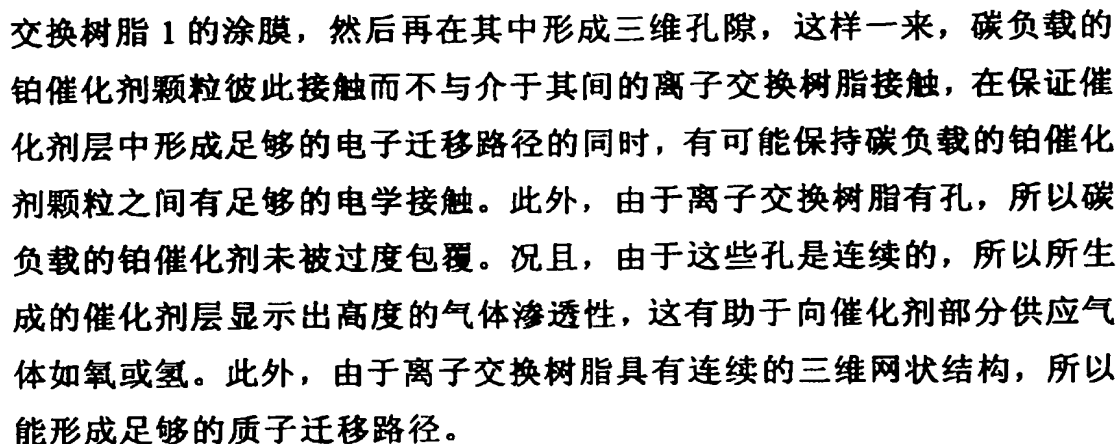
制备离子交换树脂溶液和与它不混溶的第二聚合物溶液的混合分散液。然后把混合分散液施于由成分如催化物质和粘合剂制成的催化剂层前体上，例如用混合分散液涂覆催化剂层前体。然后干燥催化剂层前体，以便从混合分散液中除去溶剂，形成具有离子交换树脂和相分离的第二聚合物的涂膜。把如此相分离的涂膜浸入不溶解离子交换树脂但溶解第二聚合物的溶剂中，使第二聚合物被洗脱。这样在洗脱出第二聚合物的地方就形成了孔隙。按这种方法，在催化剂层中形成了有孔隙的离子交换树脂。

图 4 表示在催化剂层中具备有孔隙的离子交换树脂的本发明固体聚合物电解质膜-气体扩散电极组件的剖面示意图。在该图中，标号 1 代表具有孔隙的离子交换树脂。标号 2 代表是碳负载的铂催化剂的催化物质，其中在颗粒碳上负载有颗粒贵金属如颗粒铂作为催化剂。标号 3 代表作为粘合剂的聚四氟乙烯。标号 5 代表由碳负载铂催化剂 2、粘合剂 3 和具有孔隙的离子交换树脂 1 形成的催化剂层。

在催化剂层 5 中由碳负载的铂催化剂 2 和粘合剂 3 形成的结构中有空隙 8 形成。碳负载铂催化剂 2 的表面上具有多孔的离子交换树脂。标号 4 代表气体扩散层，它是具有水拒斥性的炭纸。气体扩散电极 6 是由气体扩散层 4 和催化剂层 5 形成的。标号 7 代表是固体聚合物电解质膜的离子交换膜。气体扩散电极 6 与离子交换膜 7 粘结，形成了固体聚合物电解质膜-气体扩散电极组件 9。

图 5 是示意剖面图 4 的放大图，说明具有孔隙的离子交换树脂 1。在碳负载的铂催化剂 2 上所形成的是离子交换树脂 1，它具有由表明表面状况的电子显微照片图 1 所示的三维网状孔隙。

至于生产本发明气体扩散电极的方法，优选使用的方法中包括在预先由碳负载的铂催化剂 2 和粘合剂 3 制成的催化剂层前体上，制成离子

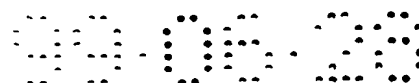


因此，由下列公式表达的反应也能在催化剂层的内部进行。这样，可增大基本反应区，因而有可能获得活性高的气体扩散电极。

$$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$$
$$\text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

## 实验 1

在搅拌下加热 5 wt% Nafion 溶液至温度 60 °C 以便将溶剂去除, 所述 Nafion 溶液是从市场上可买得到的全氟磺酸树脂溶液, 制备出 9wt%、13wt%和 21wt%的 Nafion 溶液。



然后通过 300# (目) 筛把 9wt% 的 Nafion 溶液涂于玻璃板上。再使用调至 0.1mm 开口的医用刮浆刀分别把 13wt% 和 21wt% 的 Nafion 溶液涂到玻璃板上。

5

使这些被涂覆过的材料立即浸入乙酸正丁酯 15 分钟。随后，把这些涂覆过的材料取出置于大气中，在那里使它们在室温下干燥。结果，在玻璃板上形成有孔的 Nafion 树脂（离子交换树脂）膜。由 9wt%、13wt% 和 21wt% 的 Nafion 溶液制备的有孔离子交换树脂膜在下文将分别被称作“多孔膜 A”、“多孔膜 B”和“多孔膜 C”。说明多孔膜 A、B 和 C 的表面状况的图（电子显微照相）分别示于图 1、2 和 3 中。多孔膜 A、B 和 C 显示的孔隙率分别为 90%、70% 和 40%。

10

15

为了比较，按与上述相同方法通过筛子或通过使用刮浆刀把上述 9wt%、13wt% 和 21wt% 的 Nafion 溶液涂于玻璃板上，然后使其直接在室温下干燥以在玻璃板上形成膜。由 9wt%、13wt% 和 21wt% 的 Nafion 溶液如此制备的有孔离子交换树脂膜在下文将分别被称作“对比膜 A”、“对比膜 B”和“对比膜 C”。

20

然后用下列方法测量多孔膜 A、B 和 C 以及对比膜 A、B 和 C 的电导。

25

把 6 个样品，即多孔膜 A、B 和 C 以及对比膜 A、B 和 C 分别切成 1.5cm 宽 × 3.5cm 长的尺寸。使这些样品分别浸入 0.5mol/l 稀硫酸中过夜，然后用纯净水彻底洗涤而得到质子型样品。用与玻璃板结合起来的这些样品进行质子化处理和电导测量。在电导的测量过程中，使这些样品浸入 25 °C 温度下其电导不大于 0.2  $\mu$  S/cm 的净化水中。在这种安排下，分别沿多孔膜和对比膜的表面测其电导。

30

为了测量电导，使用 dc 四端电流中断法。更详细地说，分别使用

1mm 直径的铂丝作为电压测量端和电流输入端。电压测量端之间的间隙为 5mm。电流输入端之间的间隙为 15mm。将 DC 脉冲电流施于电流输入端。再用示波器测量电压测量端之间出现的电压变化。根据预定的电流和如此测量的电压变化，确定这些膜的电阻率。

根据电阻率和膜的厚度，计算出电导。

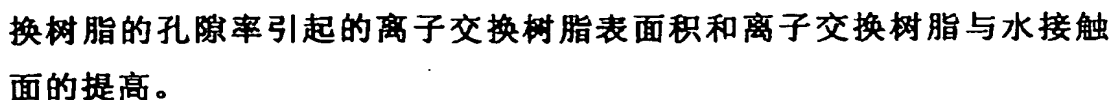
表 1 示出了对比膜 A、B 和 C 的电导。所有对比膜都能显示约 0.1s/cm 的电导。

表 1: 对比膜 A、B 和 C 的电导

	电导 s/cm
对比膜 A	0.098
对比膜 B	0.100
对比膜 C	0.103

表 2 示出多孔膜 A、B 和 C 的孔隙率和电导。

然而，正如在表 1 和表 2 中所见，即使具有在其中形成的孔隙的离子交换树脂亦显示出等离子或高于在其中未有孔隙形成的离子交换树脂的电导。但孔隙率的校正显示离子交换树脂的电导提高 50%或以上。该机理的细节不清楚。已知离子交换树脂的质子电导取决于离子交换树脂的水含量。据推测有孔离子交换树脂电导的特殊现象起因于由离子交



如上所述,在作为催化剂层的组分覆盖材料的离子交换树脂中孔隙的形成带来了意想不到的效果,即不仅带来气体渗透性的增高,而且还带来质子电导的提高。

表 2: 多孔隙 A、B 和 C 的孔隙率和电导

	孔隙率	电导
	%	s/cm
多孔膜 A	90	0.070
多孔膜 B	70	0.100
多孔膜 C	40	0.112

(实施例 1)

按照本发明第一实施例结合说明生产方法的图 6 进一步说明本发明。

在第一步用离子交换树脂溶液在预先制备好的催化剂层前体上形成涂膜。涂膜的形成是由涂覆完成的。

在第二步，在干燥第一步用于浸渍的离子交换树脂溶液之前，使催化剂层前体浸入含有除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂中。在这一过程中，覆盖离子交换树脂的溶液固化而变成多孔的物质。

在第三步,使催化剂层前体在室温下干燥以获得气体扩散电极,该电极是在催化剂层上具备有孔的离子交换树脂。

下文将详细说明制备本发明气体扩散电极和含该气体扩散电极的电极组件的方法。



在前述第一步，使用由在 60 °C 下加热和浓缩 “ 5wt% Nafion 溶液 ” 而获得的 9wt% Nafion 溶液作为离子交换树脂溶液， Nafion 溶液是美国 Alarich 化学公司的商标名称。

5

催化剂层前体是通过往水拒斥剂炭纸上涂覆粘性含水混合物然后再将涂覆的材料干燥而制备的，其中所述含水混合物是通过往具有 30wt% 被负载铂的碳负载的铂催化剂中添加 30wt% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 而制得的。如此制备的气体扩散电极尺寸为 5cm × 5cm 和铂含量为 0.5mg/cm<sup>2</sup>。

10

使如此制备出的催化剂层前体涂上 9wt% 的 Nafion 溶液。按无水固体 Nafion 含量计涂覆量约为 0.5mg/cm<sup>2</sup>。

15

在第二步，使用乙酸正丁酯作为含有除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂。使涂覆有 Nafion 溶液的催化剂层前体立即浸入乙酸正丁酯中，然后使其在那里静置。

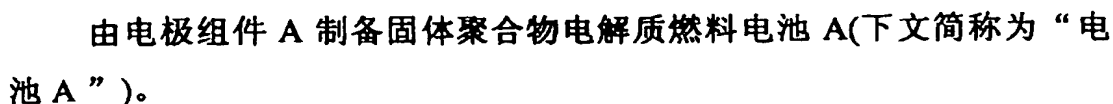
20

在随后的第三步，从乙酸正丁酯中取出催化剂层前体，然后在室温下使其彻底干燥。因此制备出了在催化剂层中具备本发明有孔隙的离子交换树脂的气体扩散电极。如此制备的气体扩散电极在下文将称作 “ 气体扩散电极 A ”。说明气体扩散电极 A 中催化剂层的表面状况图（电子显微照相）示于图 7 中。黑的部分表示碳负载的铂催化剂而白的部分表明有孔的离子交换树脂。

25

在 130 °C 的温度和 50kg/cm<sup>2</sup> 压力下，将上述固体聚合物电解质膜夹在两片气体扩散电极 A 之间并加压 2 分钟，获得电极组件 A。使用 Nafion 115 为固体聚合物电解质膜， Nafion 115 是美国 Du Pont 公司的商品名称。

30



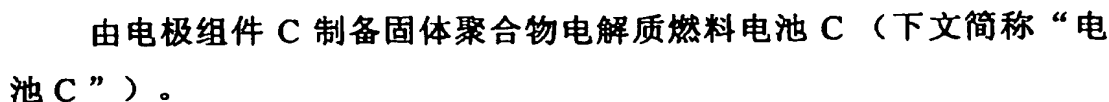
气体扩散电极是按与实施例 1 相同方法由从市场上可买到的 5wt% Nafion 溶液制成的 13wt% 的 Nafion 溶液和实施例 1 中制备的催化剂层前体制备的。加入催化剂层的铂催化剂和 Nafion 的量与实施例 1 中制备出的气体扩散电极 A 中的相同。如此制备的气体扩散电极在下文将称作本发明“气体扩散电极 B”。

按与实施例 1 相同方法使气体扩散电极 B 与作为固体聚合物电解质膜的 Nafion 115 膜的两侧面粘结, 制备成电极组件 B, 其中 Nafion 115 是美国 Du Pont 公司的商品名称。粘结是在温度为 130 °C 和压力为 50kg/cm<sup>2</sup> 下, 按与实施例 1 相同方法加压上述组合体 2 分钟而完成的。

固体聚合物电解质使燃料电池 B（下文简称为“电池 B”）由电极组件 B 制备。

气体扩散电极是按与实施例 1 相同方法由市场上买到的 5wt% Nafion 溶液制成的 21wt% 的 Nafion 溶液和实施例 1 制成的催化剂层前体制备的。加入催化剂层中的铂催化剂和 Nafion 的量与实施例 1 中制备的气体扩散电极 A 中的相同。如此制备的气体扩散电极在下文将称作本发明的“气体扩散电极 C”。

按与实施例 1 相同方法使气体扩散电极 C 与作为固体聚合物电解质膜的 Nafion 115 的两侧面粘结制成电极组件 C, Nafion 115 是美国 Du Pont 公司的商品名称。粘结是按与实施例 1 相同方式在 130 °C 温度和 50kg/cm<sup>2</sup> 压力下加压上述组合体 2 分钟而完成的。



因制备气体扩散电极 A、B 和 C 的涂覆 Nafion 溶液有不同的浓度, 因此在构成催化剂层的离子交换树脂中孔隙的直径不同。通过电子显微照相观察表面状况, 其结果发现这些孔径几乎与实验 1 所示由各种浓度的 Nafion 溶液制备的多孔膜的孔径相同。换句话说, 在这些气体扩散电极中构成催化剂层的多孔离子交换树脂的孔径为  $0.02\text{--}5.0\mu\text{m}$  和孔隙率不少于 40%。

(实施例 4)

下文将描述按本发明第四实施例的生产方法。

在第一步，离子交换树脂和与之不混溶的聚合物(下文称作“第二聚合化合物”)溶解于能在其中溶解聚合化合物的有机溶剂中以制备第二聚合化合物的溶液。

在第二步,在充分搅拌下使离子交换树脂溶液和第二聚合化合物溶液混合以制备混合分散液。

在第三步,用上述的混合分散液制备气体扩散电极的催化剂层,所述气体扩散电极包含无离子交换树脂的催化剂层和预先已制备好的气体扩散层。

在第四步,使具有由前述混合分散液制成的催化剂层的气体扩散电极进行干燥,以除去混合分散液中的溶剂。由此,形成了具有与第二聚合化合物不混溶的离子交换树脂的膜或具有分散在离子交换树脂中的第二聚合化合物的膜。

在第五步, 将分散在离子交换树脂中的第二聚合化合物用仅能溶解

其中的第二聚合化合物的溶剂洗脱，以除去离子交换树脂膜中的第二聚合化合物。

5 在第六步，使上述气体扩散电极干燥，以在催化剂层上形成有孔的离子交换树脂膜。

10 在前述第一步，由四氢呋喃（下文称作“THF”）作溶剂和聚氯乙烯（下文称作“PVC”）作第二聚合化合物，制备PVC的0.5wt% THF溶液。

15 在前述第二步，使用“5% Nafion 溶液”作为离子交换树脂溶液，所述“5% Nafion 溶液”是美国Aldrich化学公司的商品名称。以等量量出5% Nafion 溶液和在第一步中制备的PVC 0.5wt% THF 溶液，然后，在充分搅拌下将它们混合以制备不透明的混合分散液。

20 在前述第三步，把前述不透明的混合分散液施于如实施例1制备的相同催化剂层上。涂覆量按Nafion 无水固体含量计约为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

25 在前述第四步，使具有催化剂层的气体扩散电极保持在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下达12小时以使之充分干燥，所述催化剂层由在先提到的混合分散液提供。

30 在前述第五步，使前述干燥过的气体扩散电极浸入THF 4小时，在此期间由于PVC渗入THF而被洗脱。

35 在前述第六步，将其中的PVC已被洗脱掉了的前述气体扩散电极干燥，如此制备的气体扩散电极在下文将称作本发明的“气体扩散电极D”。再使该气体扩散电极D与固体聚合物电解质膜粘结以获得电极组件D。使用Nafion 115作为固体聚合物电解质膜，其中Nafion 115是美国Du Pont公司的商品名称。更详细地说，在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度和 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 压

力下，将离子交换树脂夹在两片气体扩散电极 D 之间并加压 2 分钟，以便气体扩散电极与离子交换树脂膜的两侧粘结。

由电极组件 D 制备固体聚合物电解质燃料电池 D（下文简称“电池 D”）。

（对比例 1）

制备由具有 30%负载铂的碳负载的铂催化剂、聚四氟乙烯以及 5% Nafion 溶液组成的混合物。然后把如此制备的混合物施涂于借助于 PTFE 对水拒斥的炭纸上，以制备气体扩散电极。该气体扩散电极的结构与实施例 1 制备的气体扩散电极具有相同的组成。铂的涂覆量为  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ，而 Nafion 的涂覆量为  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。如此制备的现有技术气体扩散电极在下文将称作“气体扩散电极 E”。

使气体扩散电极 E 与固体聚合物电解质膜粘结以获得电极组件 E。使用 Nafion 115 作为固体聚合物电解质膜，其中 Nafion 115 是美国 Du Pont 公司的商品名称。更详细地说，将离子交换树脂膜夹于两片气体扩散电极 E 之间，并在  $130\text{ }^\circ\text{C}$  温度和  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  压力下加压 2 分钟，以便将气体扩散电极与离子交换树脂膜的两侧面粘结。

由电极组件 E 制备固体聚合物电解质燃料电池 E（下文简称为“电池 E”）。

（实验 2）

将作为燃料的氢和作为氧化气体的氧在大气压下供给本发明的电池 A、B、C 和 D 以及对比电池 E。照这样，测量这些电池的电流密度-电池电压特性曲线。所用操作条件如下。

操作温度：  $80\text{ }^\circ\text{C}$

氧湿度温度：  $75\text{ }^\circ\text{C}$

使用的氧%： 50 %

使用的氢%： 70 %

图 8 是说明本发明电池 A、B、C 和 D 以及对比电池 E 的电池电压-电流密度特性的曲线图。正如在图 8 中所见，包括气体扩散电极且其具备多孔催化剂层的电池 A、B、C 和 D 在高电流密度下显示出其电池电压降比具备无孔隙对比离子交换树脂的对比电池 E 的小，因此显示出极好的极化特性。

很明显由于用多孔离子交换树脂覆盖催化剂层，所以所生成的气体扩散电极和含有该电极的固体聚合物电解质燃料电池在特性方面比现有技术的已知产品显示出显著的改进。因此可以肯定只要给催化剂层提供有孔的离子交换树脂就能产生提高固体聚合物电解质燃料电池功率的效果。

#### 实施例 5

在下文将说明一种生产本发明具备孔隙的固体聚合物电解质膜的方法。

在第一步，调节含醇溶剂中离子交换树脂溶液的浓度。

在第二步，把在先前步骤中调整过浓度的离子交换树脂溶液涂于具有极佳可剥离性的成膜材料上。

在第三步，使涂上离子交换树脂的成膜材料浸入含有除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂中，以便使离子交换树脂固化而变成多孔的物质。

在第四步，从在以上步骤使用的有机溶剂中取出成膜材料，然后干燥。

制备一种本发明有孔隙的固体聚合物电解质膜和含所述固体聚合物电解质膜的固体聚合物电解质燃料电池的方法将在下文进行详细描述。

5

在前述第一步，在 60 °C 的温度下通过加热和浓缩作为离子交换树脂溶液的 5wt% Nafion 溶液而制备 31wt% 的 Nafion 溶液，所述 5wt% Nafion 溶液是美国 Aldrich 化学公司的商品名称。

10

在前述第二步，使用氟化聚合化合物薄片作为具有优秀可剥离性的成膜材料。在使用过程中将这种薄片布置在平展的表面上，如玻璃板上。为了涂覆，使用开口已调至 0.15mm 的刮浆刀。照这样，将 31wt% 的 Nafion 溶液涂于成膜材料上。

15

在前述第三步，将如此涂上 Nafion 溶液的成膜材料立即浸入作为含有除醇羟基外的其它极性基团的有机溶剂的乙酸正丁酯中，并使其在乙酸正丁酯静置 20 分钟。

20

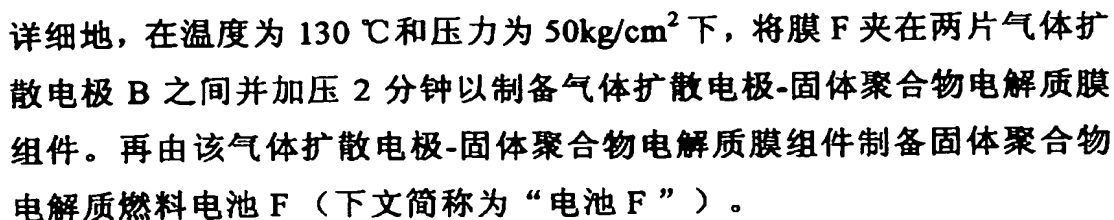
在前述第四步，将成膜材料从在先前步骤使用的乙酸正丁酯中取出，然后使其在室温下干燥以获得具有孔隙的固体聚合物电解质膜。如此获得的固体聚合物电解质膜在下文将称作“膜 F”。

25

作为具备孔隙的固体聚合物电解质膜的膜 F 具有 30  $\mu$  m 的厚度和 10 % 的孔隙率。通过电子显微照相观察表面状况，其结果发现膜 F 具有在其中形成的孔隙直径为 0.02-1.0  $\mu$  m 的孔。按与实验 1 相同方法测量膜 F 的电导。结果为 0.115 S/cm。

30

一种制备气体扩散电极-固体聚合物电解质膜组件的方法将在下文描述。使用实施例 2 制备的直径为 1.5cm 的本发明气体扩散电极 B 作为气体扩散电极。使用直径为 3.0cm 的膜 F 作为固体聚合物电解质膜。更



### 对比例 2

10

15

20

### 实验 3

按与实验 2 相同的方法，测量电池 F 和 G 的电池电压-电流密度特性。结果，两个电池显示出几乎相同的特性。此外，对两电池都进行在温度 60 °C 下的寿命试验。结果，本发明的电池 F 显示出更好的结果。据推测这是因为具备有孔隙的离子交换树脂的固体聚合物电解质膜具有良好的保水能力的缘故。

这一结果表明使用有孔隙的固体聚合物电解质膜有可能制成寿命延长的固体聚合物电解质燃料电池。而且, 尽管电池 F 的离子交换树脂



膜的厚度大，但电池 F 仍能显示与电池 G 相同的特性，这一事实表明在固体聚合物电解质膜中形成孔隙能提高固体聚合物电解质燃料电池的电导，因此有可能使所生成的固体聚合物电解质燃料电池的输出增大。

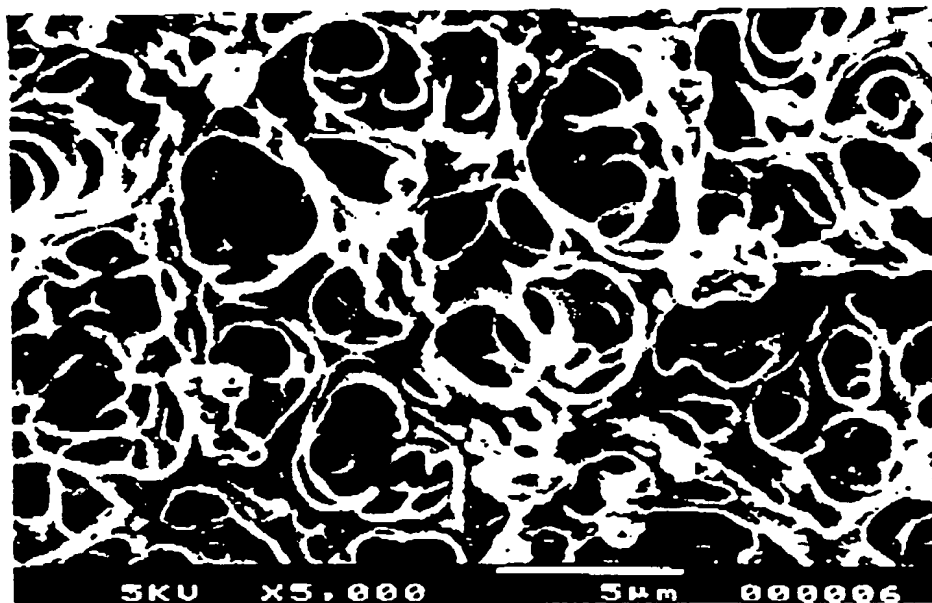
## 5 工业用途

10 如上所述，本发明的气体扩散电极在催化剂层，即，覆盖催化物质的离子交换树脂中有孔隙，使其有可能阻止碳负载的铂催化剂过度被覆盖。另外，由于所述孔呈三维网状结构形式，所以所生成的催化剂层对氧或氢具有很高的渗透性，使其有可能有利于对催化物质供应反应气体。况且，由于离子交换树脂具有连续的三维网状结构，所以可形成足够的质子迁移路径。另外，伴随着由于离子交换树脂的孔隙率而使该离子交换树脂的表面积增加，与水的接触面积也增加，这样就使离子交换树脂的电导有可能提高。

15 另外，由于本发明的生产方法能使催化剂颗粒之间保持电接触，所以有可能为电子形成足够的迁移路径。而且，本发明的固体聚合物电解质膜显示降低的电阻率和改进的保水能力。

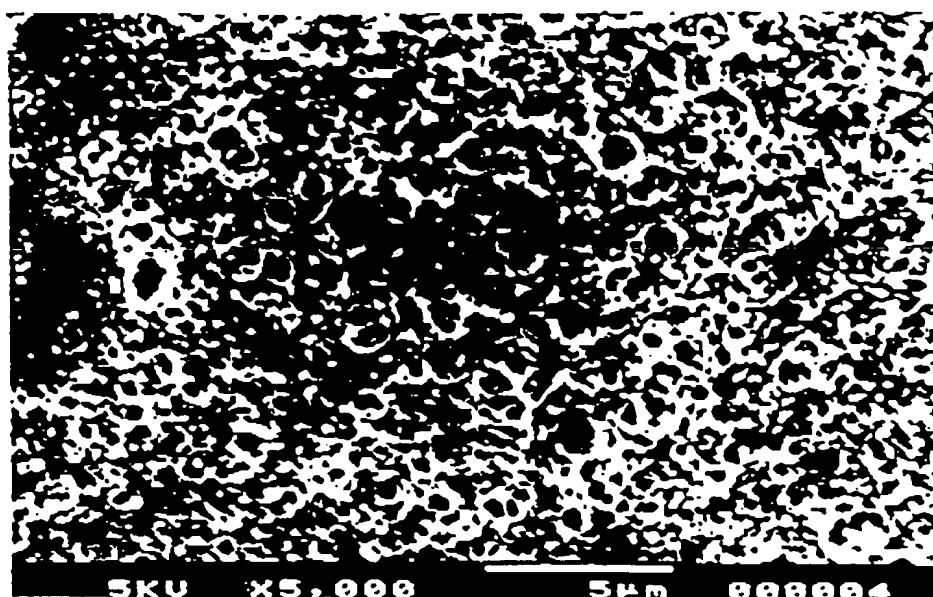
20 由此，在维持足够的电子传导性、供应反应气体能力以及质子电导的同时，还能使生成的催化剂层在其里面具备三相边界，这样便有可能提供具有优良极化特性的固体聚合物电解质膜-气体扩散电极组件。另外，还能提供具有高功率密度的固体聚合物电解质燃料电池。

# 说明书附图



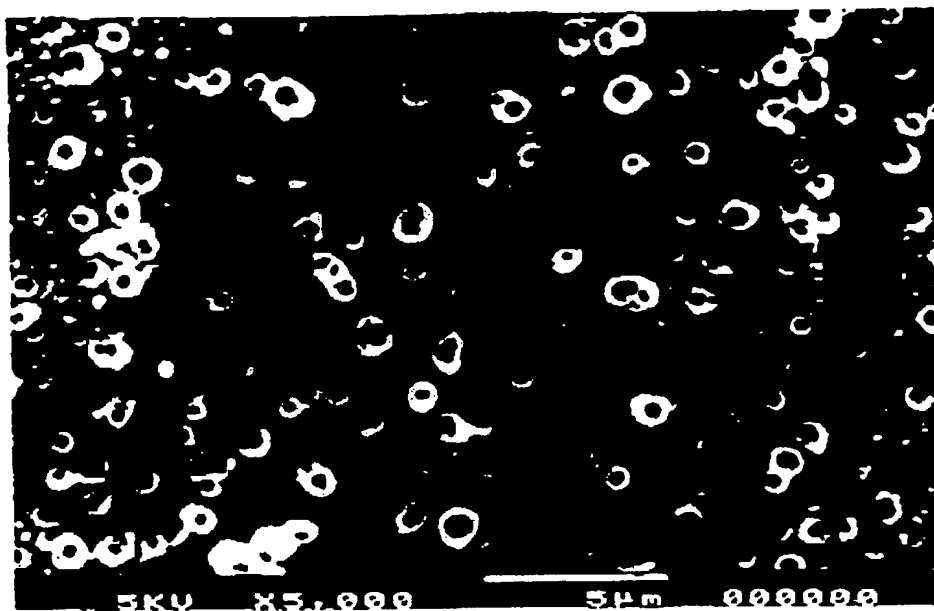
5 μm

图 1



5 μm

图 2



5 μm

图 3

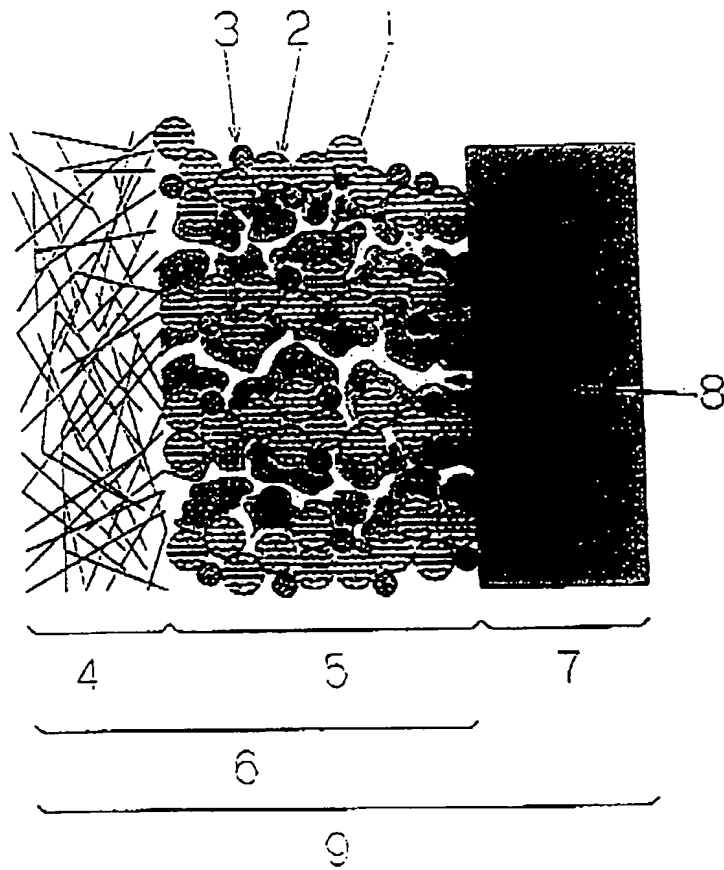


图 4

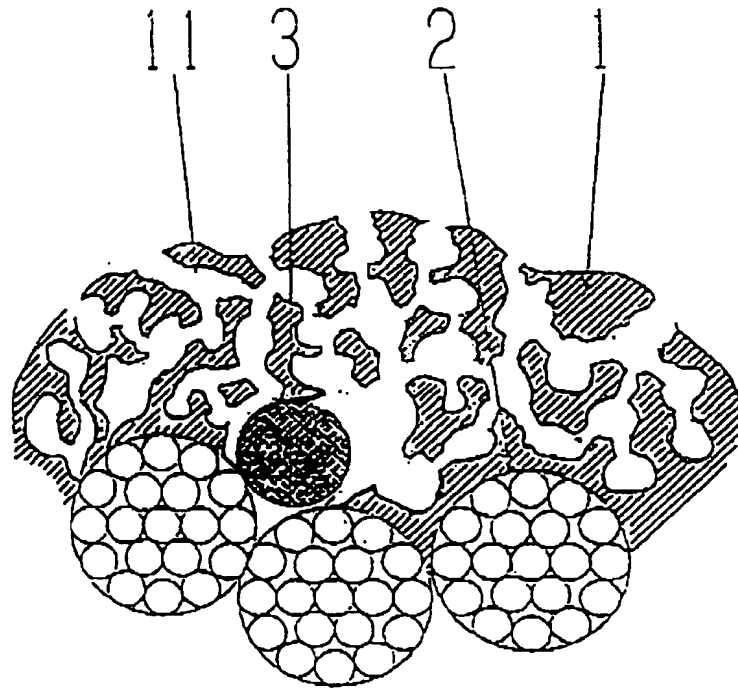


图 5

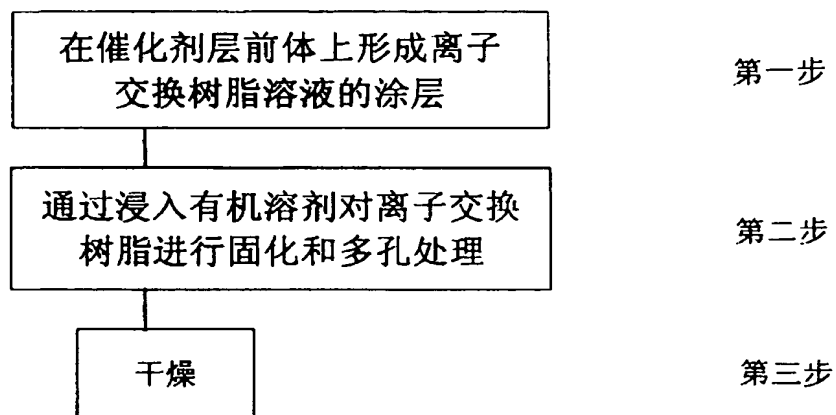


图 6

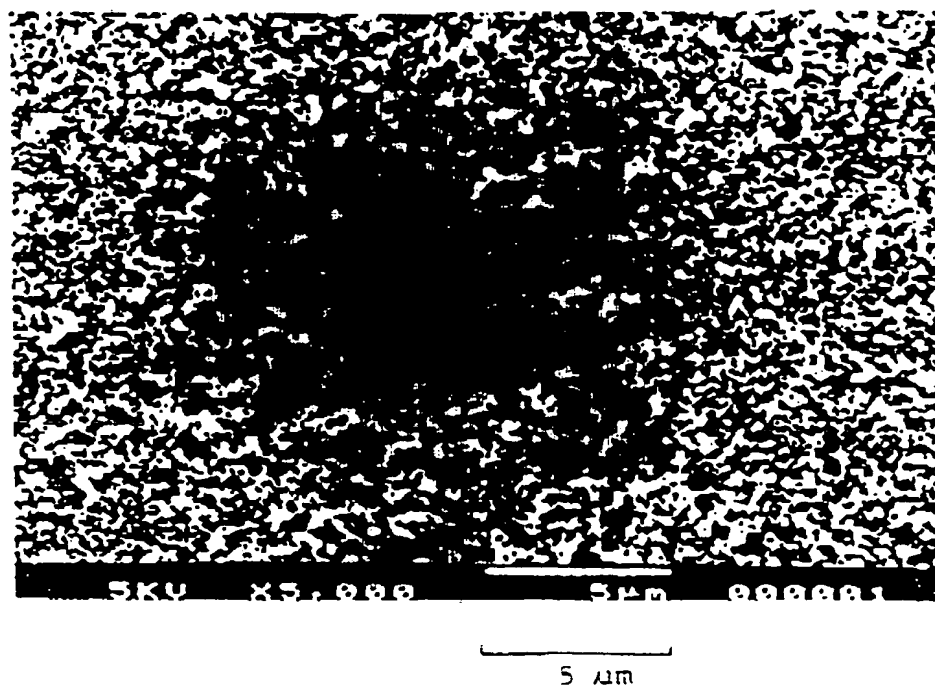


图 7

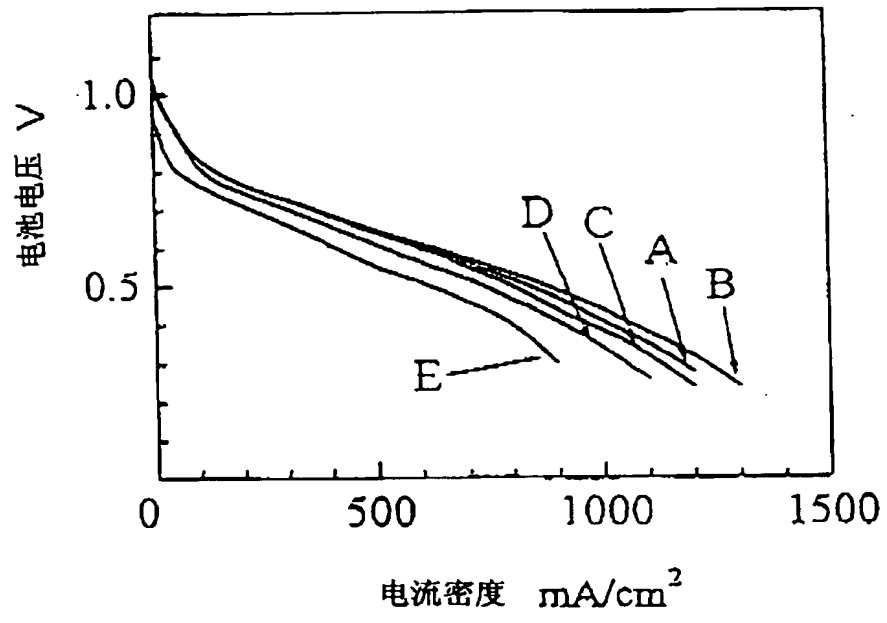


图 8